

⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift  
⑪ DE 3039824 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
C 08 G 18/80  
C 08 G 16/78  
C 09 D 3/72

②① Aktenzeichen:  
②② Anmeldetag:  
④④ Offenlegungstag:

P 30 39 824 4  
22. 10. 80  
27. 5. 82

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
König, Eberhard, Dr., 6242 Kronber, DE; Pedain, Josef, Dr.,  
5000 Köln, DE; Kreuder, Hans-Joachim, Dr., 4150 Krefeld,  
DE

DE 3039824 A1

⑤④ Neue Lackpolyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Isocyanatkomponente in  
hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken

DE 3039824 A1

22.10.80

- 21 -

Patentansprüche

- 1) Lackpolyisocyanate, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf das Gewicht ohne Einbeziehung des Gewichts des Blockierungsmittels,

- 5 a) an freien Isocyanatgruppen von 0 bis 8 Gew.-%,  
b) an mit an sich bekannten Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen von 10 bis 28 Gew.-% und  
c) Struktureinheiten der Formel

10  $\text{-NH-NH-CO-O-}$

von 2 bis 10 Gew.-%.

- 2) Verfahren zur Herstellung von Lackpolyisocyanaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 15 a) 10 bis 30 Mol-% der Isocyanatgruppen eines organischen Polyisocyanats mit (i) alkoholische Hydroxylgruppen und (ii) Struktureinheiten der Formel

$\text{-O-CO-NH-NH-CO-O-}$

und/oder der Formel

20  $\text{H}_2\text{N-NH-CO-O-}$

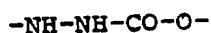
20.10.60

- 38 -

- 2 -

aufweisenden Umsetzungsprodukten von 1 Mol Hydrazin mit 1 bis 2 Mol eines cyclischen Carbonats unter Bildung von Urethangruppen und gegebenenfalls Gruppen der Formel

5



zur Reaktion bringt und

b) 50 bis 90 Mol-% der Isocyanatgruppen des Ausgangsisocyanats mit an sich bekannten Blockierungsmitteln blockiert,

10

wobei die Umsetzung gemäß a) vor, während, oder nach der Umsetzung b) vorgenommen wird.

15

3) Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Reaktionsschritt a) Umsetzungsprodukte von Hydrazin oder Hydrazinhydrat mit Ethylen- oder Propylencarbonat verwendet.

20

4) Verfahren gemäß Ansprüchen 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als organisches Polyisocyanat Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische mit einem (mittleren) NCO-Gehalt von 14 bis 50 Gew.-%, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Urethangruppen aufweisende

25

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

22.10.80

- 34 -

3039824

-3-

5

Umsetzungsprodukte dieser Diisocyanate mit unterschüssigen Mengen an aliphatischen Di- oder Triolen des Molekulargewichtsbereichs 62-400 und den Isocyanat- und Isocyanuratgruppen aufweisenden Trimerisaten bzw. Mischtrimerisaten der genannten Diisocyanate, verwendet werden.

- 5) Verwendung der Lackpolyisocyanate gemäß Anspruch 1 als Isocyanat-Komponente in hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken.

22.10.80

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

-4-

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Wr/bc/c

Patente, Marken und Lizenzen

Neue Lackpolyisocyanate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie ihre Verwendung als Isocyanatkomponente in hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken

- Die Erfindung betrifft neue, als Isocyanatkomponente in hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken geeignete Lackpolyisocyanate mit zumindest teilweise blockierten Isocyanatgruppen, die aufgrund eingebauter
- 5 Stabilisatoren die Herstellung von nicht vergilbenden Lacken gestatten, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Lackpolyisocyanate, sowie deren Verwendung als Isocyanatkomponente in hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken.
- 10 Polyurethaneinbrennlacke bestehen, unabhängig davon ob sie als Lösung oder pulverförmig verarbeitet werden, im wesentlichen aus einer Hydroxylgruppen aufweisenden Komponente und einer Polyisocyanatkomponente, deren
- 15 NCO-Gruppen vollständig oder teilweise - diese zuletzt genannte Möglichkeit wird z.B. in der US-PS 4 055 550 oder in der DE-OS 2 842 641 beschrieben - mit einem Blockierungsmittel blockiert und somit an einer vor-

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

22.10.80

- 2 -  
- 5 -

zeitigen Reaktion gehindert sind. Erst unter dem Einfluß von Wärme (beispielsweise Erhitzen der beschichteten Substrate auf 180°C während 30 Minuten) kommt es unter Abspaltung des Blockierungsmittels zu einer, den  
5 Lack bildenden Vernetzungsreaktion.

Die bekannten hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacke zeigen jedoch unter dem Einfluß der zum Einbrennen erforderlichen hohen Temperaturen eine mehr oder minder starke Tendenz zur Vergilbung. Dies ist insbesondere  
10 bei der industriellen Serienlackierung von Nachteil, wenn z.B. wegen technischer Störungen entweder zu lange oder bei zu hohen Temperaturen eingebrannt wird. Es resultieren in einem solchen Fall verschieden gefärbte Teile einer Serie. Problematisch ist auch die Her-  
15 stellung eines vergilbungsfreien Klarlackes auf z.B. silbrigem Untergrund, weil hier durch das Fehlen des Pigments der störende Effekt besonders augenfällig wird.

Man hat versucht, diesen Nachteil mit der Entwicklung besonders wärmefarbstabiler Polyisocyanate abzustellen.  
20 Derartige Polyisocyanate, wie sie z.B. in der EI-OS 798 sowie in der DE-OS 2 842 641 beschrieben sind, basieren auf trimerisiertem 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, abgekürzt IPDI). Nachteilig bei den in den  
25 genannten Vorveröffentlichungen beschriebenen Lackpolyisocyanaten bzw. Lackierungsverfahren ist vor allem die Beschränkung auf nur eines der technisch gut zugänglichen Polyisocyanate, ganz abgesehen davon,

22.10.80

- 3 -

- 6 -

daß auch die Vergilbungsresistenz der mit diesem speziellen Lackpolyisocyanat hergestellten Lacke, insbesondere Klarlacke, noch verbesserungswürdig ist.

Die DE-OS 1 720 711 weist zwar einen Weg, wie beliebige Polyisocyanate so modifiziert werden können, daß sie die Herstellung von Lacken einer erhöhten Vergilbungsresistenz gestatten. Die in dieser Vorveröffentlichung empfohlenen, modifizierten Polyisocyanate sind jedoch mit erheblichen Nachteilen behaftet. So ist das Herstellungsverfahren der stabilisierten Polyisocyanate der genannten Vorveröffentlichungen technisch aufwendig, da es erforderlich ist, die zur Stabilisierung eingesetzte N,N-Dialkyl-hydrazinverbindung mit einem großen Überschuß an niedermolekularem Polyisocyanat umzusetzen und anschließend diesen nicht-umgesetzten Teil des Polyisocyanates wieder destillativ zu entfernen. Außerdem ist die Verwendung von N,N-Dialkyl-substituiertem Hydrazin als Stabilisierungsmittel problematisch. Mit derartigen Polyisocyanaten hergestellte Lackfilme enthalten stets noch basische N-Atome, die wiederum leicht dem Angriff atmosphärischer Säuren zugänglich sind und somit die Beständigkeit des Lackes vor allem im Industrieklima herabsetzen.

Es war die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe, neue Lackpolyisocyanate zur Verfügung zu stellen, die durch Modifizierung beliebiger Polyisocyanate in einer einfach zu handhabenden Reaktion herstellbar sind, und die ihrerseits die Herstellung von nicht-vergilbenden Einbrennlacken gestatten. Diese

Le A 20 602

22.10.80

- 4 -  
7-

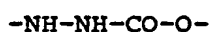
Aufgabe konnte durch das nachstehend näher beschriebene erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Lackpolyisocyanate, gekennzeichnet durch einen Gehalt, bezogen auf das Gewicht ohne Einbeziehung des Gewichts des Blockierungsmittels,

a) an freien Isocyanatgruppen von 0 bis 8 Gew.-%,

b) an mit an sich bekannten Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen von 10 bis 28 Gew.-% und

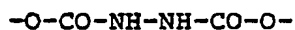
10 c) Struktureinheiten der Formel



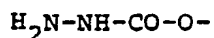
von 2 bis 10 Gew.-%.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Lackpolyisocyanate, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) 10 bis 30 Mol-% der Isocyanatgruppen eines organischen Polyisocyanats mit (i) alkoholische Hydroxylgruppen und (ii) Struktureinheiten der Formel



20 und/oder der Formel





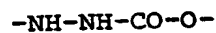
22.10.80

- 5 -

- 8 -

aufweisenden Umsetzungsprodukten von 1 Mol Hydrazin mit 1 bis 2 Mol eines cyclischen Carbonats unter Bildung von Urethangruppen und gegebenenfalls Gruppen der Formel

5



zur Reaktion bringt und

b) 50 bis 90 Mol-% der Isocyanatgruppen des Ausgangsisocyanats mit an sich bekannten Blockierungsmitteln blockiert,

10 wobei die Umsetzung gemäß a) vor, während oder nach der Umsetzung b) vorgenommen wird.

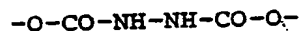
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch die Verwendung der neuen Lackpolyisocyanate als Isocyanatkomponente in hitzehärtbaren Zweikomponenten-  
15 Polyurethanlacken.

Ausgangsmaterialien für das erfindungsgemäße Verfahren sind

a) beliebige organische Polyisocyanate,

b) Struktureinheiten der Formeln

20



Le A 20 602

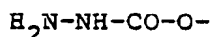
ORIGINAL INSPECTED

22.10.80

-6-

-9-

und/oder



aufweisende Umsetzungsprodukte von Hydrazin mit cyclischen Carbonaten und

- 5 c) beliebige Blockierungsmittel für organische Polyisocyanate.

Beispiele geeigneter Polyisocyanate a) sind

- 10 i) beliebige aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate eines zwischen 168 und 300 liegenden Molekulargewichts wie z.B. 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan die methylsubstituierten
- 15 Derivate der zuletzt genannten Diisocyanate, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, m- und p-Xylylendiisocyanat, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 1-Methyl-2,4- und/oder 1-Methyl-2,6-diisocyanato-cyclohexan, sowie beliebige Gemische dieser einfachen Diisocyanate;
- 20 ii) Umsetzungsprodukte der unter (i) genannten Diisocyanate mit unterschüssigen Mengen an 2- und/oder 3-wertigen Hydroxylverbindungen mit aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen des Molekulargewichtsbereichs 62-400 wie z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Dipropyl-
- 25

22.10.80

- 7 -

- 10 -

lenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, Tetramethylendiol, Hexamethylendiol, 4,4'-Dihydroxydicyclohexylmethan, 1,4-Bis-(2-hydroxyethoxy)-benzol, Trimethylolpropan oder Trishydroxyethylisocyanurat;

- 5     iii) Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie in an sich bekannter Weise durch teilweise Biuretisierung der unter a) beispielhaft genannten Diisocyanate, insbesondere von Hexamethylendiisocyanat, erhalten werden;
- 10    iv) Uretidiongruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in der DE-OS 2 502 934 beschrieben sind;
- 15     v) Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie z.B. durch an sich bekannte Trimerisierung der unter i) genannten Diisocyanate zugänglich sind und wie sie beispielsweise in EP-OS 10589, DE-OS 2 707 656 oder DE-OS 2 806 731 beschrieben sind, insbesondere solche Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, die durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat, 2,4- und gegebenenfalls 2,6-Diisocyanato-toluol oder Isophorondiisocyanat erhalten worden sind, sowie sogenannte Mischtrimerisate von beliebigen Mischungen der unter i) genannten Diisocyanate.
- 20
- 25    Die für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Polyisocyanate a), insbesondere die oben beispielhaft genannten Ausgangspolyisocyanate, weisen einen zwischen 10 und 50 Gew.-% liegenden NCO-Gehalt auf. Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut geeignete

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

22.10.80

- 8 -

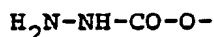
- 11 -

- Polyisocyanate a) sind Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische mit einem (mittleren) NCO-Gehalt von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 14 bis 35 Gew.-% ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hexamethylen-diisocyanat, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, 2,4'- und/oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Urethangruppen aufweisende Umsetzungsprodukte dieser Diisocyanate mit unterschüssigen Mengen an aliphatischen Di- oder Triolen des Molekulargewichtsbereichs 62-400 und den Isocyanat- und Isocyanuratgruppen aufweisenden Trimerisaten bzw. Mischtrimerisaten der genannten Diisocyanate.

- Bei den für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Ausgangsmaterialien b) handelt es sich um Struktureinheiten der Formeln



und/oder



- aufweisende Umsetzungsprodukte von Hydrazin und bestimmten cyclischen Carbonaten. Zur Herstellung dieser Umsetzungsprodukte wird Hydrazin und vorzugsweise Hydrazinhydrat eingesetzt. Reaktionspartner für das Hydrazin- bzw. Hydrazinhydrat sind hierbei beliebige cyclische Alkylencarbonate mit 5- oder 6-gliedrigen Ringen wie z.B. Ethylenglykol- und Propylenglykol-

22.10.80

- 8 -

- 12 -

carbonat (2-Oxo-4-methyl-1,3-dioxolan), 2-Oxo-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan (Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Glycerin mit 1 Mol Diphenylcarbonat) sowie 1,3-Dioxanon-(2)-ring-Verbindungen, wie sie z.B. durch Umsetzen von 1,3-Propandiol oder Neopentylglykol mit Diphenylcarbonat gebildet werden. Bevorzugt sind Ethylen- und Propylenglykolcarbonat.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Ausgangsmaterialien b) wird vorzugsweise Hydrazinhydrat, gegebenenfalls in einem Lösungsmittel wie z.B. Toluol oder Isopropanol vorgelegt und bei 40 bis 100°C mit den beispielhaft genannten cyclischen Carbonaten im Molverhältnis Hydrazin:Carbonat von 1:1 bis 1:2 umgesetzt. Nach Abdestillieren des Wassers und gegebenenfalls des Lösungsmittels verbleibt ein farbloses Öl, bzw. ein Festprodukt, das als erfindungsemäßes Ausgangsmaterial b) eingesetzt werden kann. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Herstellung der Hydrazin-Addukte b) in dem beim erfindungsgemäßen Verfahren mitzuverwendenden Blockierungsmittel (z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam) als Lösungsmittel, welches selbstverständlich dann im Anschluß an die Herstellung der Hydrazinaddukte nicht abdestilliert wird. Vielmehr kann eine derartige Lösung des Addukts in dem Blockierungsmittel direkt bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

Besonders bevorzugte Hydrazinaddukte b) sind die Umsetzungsprodukte von Hydrazinhydrat mit Ethylenglykol- oder Propylenglykolcarbonat im Molverhältnis Hydrazin:

Le A 20 602

22.10.80

- 10 -

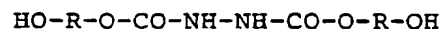
- 13 -

Carbonat von 1:1,1 bis 1:1,7.

Bei den erfindungsgemäßen Hydrazinaddukten b) handelt es sich um Verbindungen bzw. um Gemische von Verbindungen der Formeln



und/oder



wobei R für den bezüglich der Herstellung der Hydrazinaddukte indifferenten, gegebenenfalls Alkyl- oder Hydroxyl-substituierten (z.B. im Falle der Verwendung von cyclischen Carbonaten auf Basis von Glycerin und Diphenylcarbonat) Alkylenrest des cyclischen Carbonats steht.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Blockierungsmittel c) sind beliebige an sich bekannte Blockierungsmittel für organische Polyisocyanate wie z.B. Phenol, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylsubstituierte Phenole, Hydroxydiphenyl, Butanon- oder Cyclohexanonoxim, N-Hydroxy-hexahydrophthalimid, tert.-Butanol, Malonsäurediethylester, Acetessigsäureethylester, die verschiedenen isomeren Triazole und insbesondere  $\epsilon$ -Caprolactam.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt im Temperaturbereich zwischen 50 und 200°C, ins-

Le A 20 602

22.10.80

- 14 -

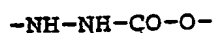
- 14 -

besondere zwischen 100 und 160°C. Die Reaktionspartner a), b) und c) kommen hierbei in solchen Mengen zum Einsatz, daß in den erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanaten

5 0 bis 8, insbesondere 0 bis 4 Gew.-% an freien Isocyanatgruppen,

10 bis 28, insbesondere 12 bis 26 Gew.-% an blockierten Isocyanatgruppen (berechnet als NCO, Molekulargewicht = 42) und

10 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 8 Gew.-% an Struktureinheiten der Formel



aufweisen, wobei sich die Prozentangaben auf das Lackpolyisocyanat exklusive dem Gewicht des Blockierungsmittels beziehen. Dies bedeutet, daß im allgemeinen pro 100 Gew.-Teilen Ausgangspolyisocyanat a) 5 bis 15 25, insbesondere 6 bis 19 Gew.-Teile Hydrazinaddukt b) und 30 bis 80, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-Teile Blockierungsmittel c) zum Einsatz gelangen, so daß in den Verfahrensprodukten 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 20 15 Mol-% der Isocyanatgruppen des Ausgangsisocyanats a) in freier Form vorliegen, 50 bis 90, vorzugsweise 50 bis 80 Mol-% der Isocyanatgruppen des Ausgangspolyisocyanats a) in blockierter Form und 10 bis 30, vorzugsweise 10 bis 20 Mol-% der Isocyanatgruppen 25 des Ausgangspolyisocyanats a) in mit dem Hydrazinaddukt abreagierter Form vorliegen.

Le A 20 602

20.10.80

- 12 -

- 15 -

Die Umsetzung des Ausgangspolyisocyanats a) mit dem Hydrazinaddukt b) und dem Blockierungsmittel c) kann nacheinander oder gleichzeitig erfolgen, wobei im Falle der Ausführungsform, bei welcher zuerst die

5 Blockierung und im Anschluß hieran die Modifizierung mit dem Hydrazinaddukt b) erfolgt, selbstverständlich darauf geachtet werden muß, daß nicht alle Isocyanatgruppen des Ausgangspolyisocyanats a) mit dem Blockierungsmittel c) blockiert werden. Gemäß einer besonders

10 bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Umsetzung des Ausgangspolyisocyanats a) gleichzeitig mit dem Hydrazinaddukt b) und dem Blockierungsmittel c) unter Verwendung von Lösungen des Hydrazinaddukts im Blockierungsmittel. Besonders

15 bevorzugt geht man hierbei so vor, daß man das Ausgangspolyisocyanat a) zunächst mit einem Teil des Blockierungsmittels teilblockiert und anschließend das teilblockierte Polyisocyanat mit einer Lösung des Hydrazinaddukts in der Restmenge des Blockierungs-

20 mittels umsetzt. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Substanz oder in Gegenwart geeigneter inerte Lösungsmittel wie z.B. Ethylenglykolmonoethyletheracetat, Butylacetat, Methyl- bzw. Methylisobutylketon, oder Toluol oder Xylol durchgeführt werden.

25 Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im allgemeinen unter Wärmezufuhr innerhalb der genannten Temperaturbereiche bis zum Entstehen einer homogenen Schmelze oder Lösung durchgeführt. Anschließend werden gegebenenfalls verwendete Hilfslösungs-

30 mittel und gegebenenfalls vorliegendes überschüssiges



20 10 80

- 13 -

- 1 -

Blockierungsmittel beispielsweise destillativ entfernt.  
Falls die erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte in lösungsmittelhaltigen Zweikomponenten-Polyurethanlacken eingesetzt werden sollen, kann selbstverständlich auch  
5 eine Entfernung des Lösungsmittels entfallen, selbstverständlich vorausgesetzt, daß bereits bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische verwendet  
10 worden sind, die auch für die erfindungsgemäße Verwendung der Lackpolyisocyanate in lösungsmittelhaltigen Lacken geeignet sind.

Die auf diese Weise erhältlichen erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate verleihen den mit ihnen hergestellten Lacken eine erhöhte Wärmefarbstabilität, wobei  
15 als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens dessen einfache und wirtschaftliche Durchführbarkeit herausgestellt werden muß. Da die erfindungswesentlichen Hydrazinaddukte b) im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion vorzugsweise difunktionell sind, wird  
20 die NCO-Funktionalität des Ausgangspolyisocyanats durch den Einbau der Hydrazinaddukte b) im Gegensatz zum Verfahren der DE-OS 1 720 711 nicht verändert.

Die erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate eignen sich als Isocyanatkomponente von hitzehärtbaren Zweikomponenten-Polyurethanlacken und zwar sowohl als Vernetzer in Pulverlacken als auch als Vernetzer für  
25 lösungsmittelhaltige Einbrennlacke.

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

02.10.80

- 14 -

- 17 -

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung der erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate kommen als Reaktionspartner insbesondere die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Hydroxylgruppen aufweisenden Reaktionspartner in Betracht. Es handelt sich hierbei beispielsweise um hydroxylgruppenhaltige Polyester bzw. Copolymerisate wie sie z.B. für Pulverlacke in DE-OS 2 842 641 beschrieben werden, andererseits aber auch um hydroxylgruppenhaltige Polyether bzw. Polycarbonate, wie sie z.B. für Lösungsmittelhaltige Einbrennlacke in der DE-OS 2 550 156 beschrieben werden.

Zur Herstellung der gebrauchsfertigen Pulverlacke werden hydroxylgruppenhaltiges Harz und die erfindungsgemäßen Polyisocyanatvernetzer gemischt und gegebenenfalls mit Pigmenten, Verlaufmitteln, Katalysatoren wie z.B. Zinnverbindungen und anderen üblichen Zusatzstoffen versehen und auf Extrudern bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C in Schmelze zu einem homogenen Material vermischt. Die hydroxylgruppenhaltigen Harze und erfindungsgemäßen Verfahrensprodukte gelangen hierbei in solchen Mengenverhältnissen zum Einsatz, daß für jede Hydroxylgruppe insgesamt 0,6 bis 1,2, vorzugsweise 0,8 bis 1,0 freie oder blockierte NCO-Gruppen zur Verfügung stehen.

Der erstarrte Feststoff wird gemahlen und durch Sieben auf die gewünschte Korngröße von ca. 0,1 mm ein-

22.10.80

- 15 -

- 16 -

- gestellt. Die so hergestellten Pulverlacke können nach üblichen Pulverauftragsverfahren, wie z.B. elektrostatisches Pulversprühen, auf die zu überziehenden Formteile aufgebracht werden. Die Härtung der Überzüge erfolgt durch Erhitzen auf Temperaturen von 150 bis 220 C, vorzugsweise 170 bis 190°C. Man erhält harte, glänzende und elastische Überzüge mit hervorragenden Korrosionsschutzeigenschaften und einer verbesserten Wärmefarbstabilität.
- 10 Zur Herstellung der gebrauchsfertigen lösungsmittelhaltigen Einbrennlacke werden die Lösungen der erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanate mit Lösungen der hydroxylgruppenhaltigen Harze gemischt und nach Bedarf mit Katalysatoren, Pigmenten und Verlaufmitteln versehen.
- 15 Geeignete Lösungsmittel, wie z.B. Toluol, Xylol, Butylacetat, AGA (Ethylenglykol-monoethylether-acetat), Methyllethylketon, Methylisobutylketon oder N-Methylpyrrolidon sind in Mengen von 30 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den gebrauchsfertigen Lack, anwesend.
- 20 Die Lacke können gespritzt oder mittels roll-coates appliziert werden. Die beschichteten Teile können bei 120 bis 250°C, in Abhängigkeit vom verwendeten Blockierungsmittel und der vorgesehenen Verweilzeit im Ofen, eingebrannt werden. Derartige Einbrennlacke finden
- 25 z.B. in der Tubenlackierung oder beim coil-coating von Blechen Verwendung. Neben guter Wetterbeständigkeit zeigen die Lackfilme gute mechanische Eigenschaften.

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

3039824

22.10.80

- 16 -

- 19 -

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle  
Prozentangaben, soweit nicht anders lautend vermerkt,  
auf Gewichtsprozente.

Le A 20 602

22.10.80

- 17 -  
- 20 -

### Beispiel 1

5 In diesem Beispiel wird die Herstellung eines erfindungs-  
gemäßen Lackpolyisocyanats auf Basis eines Diethylen-  
glykol-modifizierten Diisocyanatotoluols, dessen Weiter-  
verarbeitung zu einem Pulverlack, das Eigenschafts-  
niveau dieses Lackes und insbesondere seine Überbrenn-  
festigkeit beschrieben.

#### A. Herstellung des Hydrazinadduktes

10 50 Gew.-Teile  $\epsilon$ -Caprolactam werden mit 3,75 Gew.-Teilen  
Hydrazinhydrat bei 70°C aufgeschmolzen und gemischt. Zu  
dieser Schmelze gibt man 8,40 Gew.-Teile 2-Oxo-4-methyl-  
1,3-dioxolan (Propylenglykolcarbonat) und erwärmt unter  
Rühren auf 100°C (Molverhältnis Hydrazin:Carbonat =  
1:1,1). Nach ca. 20 Minuten Umsetzungsdauer legt man  
15 Wasserstrahlvakuum an und destilliert bei einer Innen-  
temperatur von 100°C etwa 1,35 Gew.-Teile Wasser ab.  
Es verbleiben 60,8 Gew.-Teile einer farblosen Schmelze  
des Hydrazinadduktes in  $\epsilon$ -Caprolactam.

#### B. Herstellung des Lackpolyisocyanats

20 In einem Technikumsessel mit Bodenablaßventil werden  
174 Gew.-Teile Diisocyanatotoluol (80 % 2,4-/20 % 2,6-  
Isomeres) vorgelegt und mit 39,75 Gew.-Teilen Diethylen-  
glykol bei 80 bis 100°C unter Rühren umgesetzt, bis der  
berechnete NCO-Gehalt von 24,6 % erreicht ist. An-  
25 schließend wird portionsweise eine Teilmenge an  $\epsilon$ -Cap-  
rolactam von 71,5 Gew.-Teilen bei 120 bis 130°C einge-  
tragen. Die Blockierungsreaktion verläuft exotherm.

Le A 20 602

2.10.80

- 18 -

- 21 -

Entsprechend kündigt sich das Ende der Umsetzung durch fallende Temperatur an. Anschließend werden die unter A. beschriebenen 60,8 Gew.-Teile der farblosen Schmelze des Hydrazinaddukts in  $\epsilon$ -Caprolactam bei 130 bis 140°C hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 20 Minuten bei ca. 140°C nachgerührt und anschließend die Harzschmelze auf Bleche gegossen.

Bezogen auf das Gewicht des zu erhaltenen Hydrazin-modifizierten Lackpolyisocyanats exklusive dem Gewicht des als Blockierungsmittel verwendeten  $\epsilon$ -Caprolactams, weist das Lackpolyisocyanat von insgesamt 20,6 % NCO 0,47 % freie Isocyanatgruppen, 20,13 % blockierte Isocyanatgruppen (berechnet als NCO) und 2,48 % an Struktureinheiten der Formel

15  $\text{-NH-NH-CO-O-}$

auf. 86 Mol-% (oder 21,16 %) der NCO-Gruppen des Ausgangsisocyanates (NCO-Gehalt 24,6 %) wurden blockiert, 12 Mol-% (oder 2,95 %) mit Hydrazinaddukt abreagiert und 2 Mol-% (oder 0,49 %) frei gelassen.

#### 20 C. Herstellung des Lackes

Für einen Pulverlack werden 46,2 Gew.-Teile eines hydroxylgruppenhaltigen Polyesters auf Basis von Terephthalsäure, Neopentylglykol, Hexandiol-1,6 und Trimethylolpropan mit der OH-Zahl 50, 13,3 Gew.-Teile des unter B. beschriebenen Lackpolyisocyanats, 39,9 Gew.-Teile eines handelsüblichen Titanpigmentes (Rutil) und 0,6 Gew.-Teile eines handelsüblichen Verlaufs-

22.10.80

- 49 -

- 22 -

- mittels auf Acrylatbasis in einem Extruder bei 120°C aufgeschmolzen und homogenisiert. Die Dosierung der Bindestoffkomponenten entspricht den Äquivalentgewichten. Bei der diesbezüglichen Berechnung wurden dem Lack-  
5 polyisocyanat, bezogen auf das Gewicht inklusive dem Blockierungsmittel, 13 % blockierte und freie NCO-Gruppen zugrundegelegt. Das extrudierte Produkt wird gemahlen; die Kornfraktion von 0,02 bis 0,1 mm wird  
10 mittels einer elektrostatischen Sprüheinrichtung auf Prüfbleche appliziert und im Einbrennofen während 15 Minuten bei 180°C ausgehärtet. Der Lack hat die folgenden mechanischen Eigenschaften:

	Erichsentiefung (DIN 53156)	10 mm
15	konischer Dornbiegetest (ASTM D 522-60)	35 % Dehnbarkeit
	Gitterschnitt (DIN 53151)	0
20	Schlagelastizität (in Anlehnung an ASTM G-14)	140 cm x kg

Die Einbrenn- bzw. Überbrennfestigkeit bezüglich der Vergilbung sei anhand folgender vergleichender Testreihe demonstriert:

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

Le A 20 602

Elnbrennbedingungen		15'	180°C	15'	200°C	30'	200°C	10'	220°C	20'	220°C
Weißgrad nach A. Berger	1)	81		78			74,7		77,8		71,5
(Reflektometerwert nach DIN 67530)	2)	78		73			67		68		61,7
[In Elrepho-Einheiten]											

- 20 -  
- 23 -

21.080 3039824



22.10.80

- 21 -  
- 24 -

Die zweite Versuchsreihe gibt die deutlich niedrigeren Weißgradwerte eines analogen Lackes, der sich von dem erfindungsgemäßen nur durch Fehlen des Hydrazinadduktes unterscheidet, wieder.

5 Beispiel 2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanats auf Basis von 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan sowie die Vergilbungsbeständigkeit eines damit hergestellten Pulverlackes beim Einbrennen werden beschrieben.  
10

A. Herstellung des Hydrazinadduktes

5 Gew.-Teile Hydrazinhydrat werden mit ca. 10 Gew.-Teilen Toluol/Isopropanol (1/1) gemischt. Hierzu werden unter Rühren bei Raumtemperatur 11,2 Gew.-Teile  
15 2-Oxo-4-methyl-1,3-dioxolan (Propylenglykolcarbonat) gegeben (Molverhältnis Hydrazin:Carbonat = 1:1,1). Die Umsetzung verläuft exotherm, so daß die Temperatur der Reaktionsmischung auf ca. 80°C ansteigt. Nach einer kurzen Nachreaktionszeit wird das Lösungsmittel  
20 zusammen mit dem Hydratwasser zuerst bei Normaldruck, danach bei Wasserstrahlvakuum abdestilliert, wobei die Sumpftemperatur nicht über 100°C gesteigert wird. Es verbleiben 14,4 Gew.-Teile Hydrazinaddukt in Form einer farblosen Schmelze, die zur Kristallisation  
25 neigt.

Le A 20 602

22.10.80

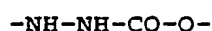
- 22 -

-25-

### B. Herstellung des Lackpolyisocyanat

250 Gew.-Teile an destilliertem 4,4'-Diisocyanato-  
diphenylmethan werden, wie bereits in Beispiel 1 aus-  
geführt, in einem Reaktor mit Bodenablaßventil vor-  
gelegt und mit 120 Gew.-Teilen  $\epsilon$ -Caprolactam bei 110  
5 bis 130°C umgesetzt. Anschließend werden 28,8 Gew.-  
Teile der unter A. beschriebenen Schmelze eingetragen.  
Die Umsetzungstemperatur soll 150°C nicht überschreiten.  
Nach dem Abklingen der exothermen Umsetzung wird die  
10 Restmenge von 60 Gew.-Teilen  $\epsilon$ -Caprolactam bei ca.  
145°C eingerührt.

Bezogen auf das Gewicht, exklusive dem Gewicht des  
Blockierungsmittels; weist das so erhaltene Lackpoly-  
isocyanat einen Gehalt an freien NCO-Gruppen von 0 %,   
15 einen Gehalt an blockierten NCO-Gruppen (berechnet als  
NCO) von 24 % und einen Gehalt an Struktureinheiten  
der Formel



von 5,3 % auf 80 Mol-% (oder 26,9 %) der NCO-Gruppen  
20 des Ausgangsisocyanates (NCO-Gehalt 33,6 %) werden  
blockiert und 20 Mol-% (oder 6,7 %) mit Hydrazinaddukt  
abreagiert.

### C. Herstellung des Lackes

Zur Herstellung eines Pulverlackes werden 47,3 Gew.-  
25 Teile des in Beispiel 1 beschriebenen Hydroxyl-Poly-  
esters, 12,2 Gew.-Teile des oben beschriebenen Lack-  
polyisocyanats, 39,9 Gew.-Teile eines handelsüblichen

22.10.88

- 23 -

- 26 -

- 5 Titanpigmentes (Rutil) und 0,6 Gew.-Teile eines handelsüblichen Verlaufmittels auf Acrylatbasis, wie in Beispiel 1 beschrieben, zu einem pulverförmig applizierten Lack verarbeitet. Die Dosierung der Bindemittelkomponenten entspricht hierbei dem Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte, wobei für das Lackpolyisocyanat, bezogen auf das Gewicht inklusive dem Blockierungsmittel, ein NCO-Gehalt von 14,5 % zugrundegelegt wurde. Die mit zunehmender Temperaturbelastung abfallenden Weißgradwerte gibt folgende Übersicht wieder:

Eirbrenn- bedingungen	15'	180°C	30'	200°C	20'	220°C
Weißgrad n. A. Berger	1)	80,0		66,3		56,9
(Reflektometerwert n. DIN 67530)	2)	63,2		48,1		39,6

[in Elrepho-Einheiten]

- 15 Im Vergleich zu dem oben beschriebenen Lack mit dem erfindungsgemäßen Vernetzer wurde ein analoger Lack mit einem Vernetzer ohne diesen geringen Anteil an Hydrazinaddukt hergestellt. Die stärkere Vergilbung dieses Lackes zeigt sich in den niedrigeren Weißgradwerten der 2. Reihe gegenüber denen des mit Hydrazinaddukt stabilisierten Lackes der ersten Reihe.

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

21.10.80

- 24 -

- 27 -

Beispiel 3

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanats auf Basis von 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan sowie die Vergilbungsbeständigkeit eines damit hergestellten Pulverlackes werden beschrieben.

A. Herstellung des Hydrazinadduktes

57 Gew.-Teile  $\epsilon$ -Caprolactam, 7,5 Gew.-Teile Hydrazinhydrat sowie 20,4 Gew.-Teile 2-Oxo-4-methyl-1,3-dioxolan (Propylenglykolcarbonat) werden wie in Beispiel 1 bei 80 bis 100°C umgesetzt und entwässert (Molverhältnis Hydrazin:Carbonat = 1:1,33). Es verbleiben 82,2 Gew.-Teile einer farblosen Schmelze.

B. Herstellung des Lackpolyisocyanats

131 Gew.-Teile 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethan werden unter Rühren bei ca. 110°C mit der unter A. hergestellten Schmelze versetzt. Die Temperatur soll bei der Umsetzung 145°C nicht überschreiten. Nach beendeter Zugabe wird bei 145 bis 150°C kurz nachgerührt und auf Bleche abgelassen.

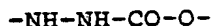
Bezogen auf das Gewicht, exklusive dem Gewicht des Blockierungsmittels, weist das so erhaltene Lackpolyisocyanat einen Gehalt an freien Isocyanatgruppen von 5,3 %, einen Gehalt an blockierten Isocyanatgruppen (berechnet als NCO) von 13,4 % und einen Gehalt an Struk-

22.10.60

- 25 -

- 28 -

tureinheiten der Formel



von 7,1 % auf. 50 Mol-% (oder 16,0 %) der NCO-Gruppen  
des Ausgangsisocyanates (NCO-Gehalt 32,0 %) werden  
5 blockiert, 30 Mol-% (oder 9,6 %) mit Hydrazinaddukt  
abreagiert und 20 Mol-% (oder 6,4 %) frei gelassen.

#### C. Herstellung des Lackes

Es werden 45 Gew.-Teile des in Beispiel 1 beschriebenen  
Hydroxyl-Polyesters, 14,5 Gew.-Teile des obigen Ver-  
10 netzers, 39,9 Gew.-Teile eines handelsüblichen Titan-  
pigmentes (Rutil) und 0,6 Gew.-Teile eines handels-  
üblichen Verlaufmittels auf Acrylatbasis gemäß Bei-  
spiel 1 zu einem pulverförmig applizierten Lack ver-  
arbeitet. Die Bindemittelkomponenten sind hierbei im  
15 Verhältnis ihrer Äquivalentgewichte dosiert. Bei der  
Berechnung des NCO-Vernetzungsäquivalentes wurde ein  
Gesamt-NCO-Gehalt des Lackpolyisocyanats, bezogen auf  
das Gewicht, inklusive dem Blockierungsmittel, von  
11,7 % zugrundegelegt. In der folgenden Übersicht  
20 wird die Stabilität dieses Lackes gegen Vergilbung  
(1. Reihe) im Vergleich zu einem analogen Lack aber  
ohne Einbau des betreffenden Hydrazinadduktes (2. Reihe)  
anhand der Weißgradwerte demonstriert:

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

22.10.80

- 26 -

- 29 -

Einbrenn- bedingungen	15' 200°C	30' 200°C	20' 220°C
--------------------------	-----------	-----------	-----------

Weißgrad n. A. Berger 1)	86,6	83,1	80,8
(Reflektometerwert n. DIN 67530) 2)	78,4	74,0	63,4

[in Elrepho-Einheiten]

Beispiel 4

5 Es wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Lackpolyisocyanats auf Basis eines Isocyanuratgruppenhaltigen, cyclopolymerisierten Hexamethylen-diisocyanates sowie die Vergilbungsbeständigkeit eines damit hergestellten Pulverlackes beschrieben.

A. Herstellung des Hydrazinadduktes

10 0,5 Gew.-Teile Hydrazinhydrat werden mit 0,98 Gew.-Teilen 2-Oxo-1,3-dioxolan (Ethylenglykolcarbonat) gemäß Beispiel 2 A. umgesetzt und aufgearbeitet (Molverhältnis Hydrazin:Carbonat = 1:1,11). Es verbleiben 1,3 Gew.-Teile eines farblosen, kristallisierenden Hydrazinadduktes.

15 B. Herstellung des Lackpolyisocyanats

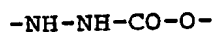
19,6 Gew.-Teile trimerisiertes Hexamethylen-diisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 21,4 Gew.-% werden in analoger Weise zu den vorangegangenen Beispielen zuerst mit 7,9

22.10.80

- 27 -  
- 39 -

Gew.-Teilen  $\epsilon$ -Caprolactam und danach mit 1,7 Gew.-  
Teilen 1,4'-Bis-(2-hydroxyethoxy)-diphenylsulfon bei  
100 bis 130°C umgesetzt. (Die letztgenannte Diolkom-  
ponente dient lediglich der Erhöhung des Schmelz-  
punktes des Vernetzers und kann bei Anwendung als  
5 Lösung durch  $\epsilon$ -Caprolactam ersetzt werden.) Nach Ab-  
klingen der exothermen Reaktion werden 1,3 Gew.-Teile  
des unter A. hergestellten Hydrazinadduktes so hinzu-  
dosiert, daß die Temperatur bei 130 bis 135°C gehalten  
10 wird. Die ausreagierte Harzschmelze wird auf Bleche  
abgelassen und zerkleinert.

Bezogen auf das Gewicht, exklusive dem Gewicht des ver-  
wendeten  $\epsilon$ -Caprolactams, weist das so erhaltene Lack-  
polyisocyanat einen Gehalt an freien NCO-Gruppen von  
15 0 %, einen Gehalt an  $\epsilon$ -Caprolactam-blockierten NCO-  
Gruppen (berechnet als NCO) von 13 % und einen Gehalt  
an Struktureinheiten der Formel



von 3,28 % auf. Von den 100 Mol-% NCO-Gruppen des Diol-  
20 modifizierten HDI-Trimerisates (berechneter NCO-Gehalt:  
17,8 %) werden 77,5 Mol-% (oder 13,8 %) blockiert und  
22,5 Mol-% (oder 4,0 %) mit Hydrazinaddukt abreagiert.

#### C. Herstellung und Vergilbungseigenschaften des Lackes

42,0 Gew.-Teile des in den Beispielen 1 bis 3 erläuterten  
25 Hydroxypolyesters, 17,5 Gew.-Teile des oben be-

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

22.10.60

- 28 -

-31-

- 5 schriebenen Lackpolyisocyanats (mit einem Gehalt von 9 % blockierten NCO-Gruppen), 39,9 Gew.-Teile eines Titanpigmentes (Rutil) und 0,6 Gew.-Teile eines Verlaufmittels auf Acrylatbasis werden, wie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben, zu einem Pulverlack verarbeitet und auf folgende Weise ein- bzw. überbrannt:

Einbrenn- bedingungen	15' 200°C	30' 200°C	20' 220°C
Weißgrad n. A. Berger 1)	83,7	78,2	74,0
(Reflektometerwert n. DIN 67530) 2)	80,7	75,3	58,6

[Elrepho-Einheiten]

- 10 Mit zunehmender Wärmeeinwirkung tritt eine Verschlechterung der Weißgrade ein. Die 2. Versuchsreihe gibt die schneller abfallenden Weißgrade eines anaolgen Lackes mit dem Unterschied wieder, daß der Vernetzer anstelle des Hydrazinadduktes nur eine weitere, dem Hydrazinaddukt äquivalente Menge  $\epsilon$ -Caprolactam enthält.

Beispiel 5

- 15 Es wird die Herstellung eines erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Vernetzers auf Basis von teilweise trimeri-



22.10.80

- 29 -

- 32 -

siertem Isophorondiisocyanat sowie die Vergilbungs-  
resistenz eines damit hergestellten aus Lösung appli-  
zierten Einbrennlackes beschrieben.

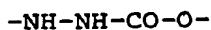
A. Hydrazinumsetzungsprodukt

- 5 Es wird das Addukt gemäß Beispiel 2 aus 1 Mol Hydrazin  
und 1,1 Mol Propylenglykolcarbonat eingesetzt.

B. Herstellung des Lackpolyisocyanats

- 153 Gew.-Teile eines bis zu einem NCO-Gehalt von 27,5  
Gew.-% trimerisierten Isophorondiisocyanats werden mit  
10 157 Gew.-Teilen Ethylenglykol-monoethylester-acetat ge-  
mischt. Hierzu gibt man 61 Gew.-Teile Butanonoxim und  
nach Abklingen der exothermen Reaktion 21,6 Gew.-Teile  
Hydrazinumsetzungsprodukt gemäß Beispiel 2. Danach  
wird bei 100°C umgesetzt, bis kein NCO-Gehalt mehr  
15 nachweisbar ist.

- Bezogen auf das Gewicht, exklusive dem Gewicht des  
Blockierungsmittels sowie des Lösungsmittels, weist  
das so erhaltene Lackpolyisocyanat einen Gehalt an  
freien Isocyanatgruppen von 0 %, einen Gehalt an  
20 blockierten Isocyanatgruppen (berechnet als NCO)  
von 16,8 % und einen Gehalt an Struktureinheiten  
der Formel



von 6,35 % auf. 70 Mol-% (oder 19,3 %) der NCO-Gruppen

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED

- 30 -  
-33-

des Ausgangsisocyanates (NCO-Gehalt: 27,5 %) wurden blockiert und 30 Mol-% (oder 8,2 %) mit Hydrazinaddukt abreagiert.

### C. Herstellung und Vergilbungseigenschaften des Lackes

- 5 23,6 Gew.-Teile eines Hydroxylpolyesters auf Basis von Isophthalsäure, Phthalsäure, Hexandiol-1,6 und Trimethylolpropan mit einer OH-Zahl 165 und einem OH-Äquivalentgewicht 360 werden in 15,8 Gew.-Teilen Ethylenglykol-monoethylether-acetat gelöst und mit 28,1
- 10 Gew.-Teilen Titandioxydpigmentes (Rutil) sowie 0,5 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Siliconöls abgemahlen. Zu dieser Pigment-Suspension werden 32,0 Gew.-Teile des obigen Lackpolyisocyanats gegeben. Die Dosierung von OH- und NCO-Gruppen-haltigen Bindemittelkomponenten erfolgt hierbei im Molverhältnis
- 15 1,15:1,0, entsprechend einer Untervernetzung, wobei der Vernetzer-Lösung ein Gehalt an blockierten NCO-Gruppen von 7,5 % zugrundeliegt.

- Die auf Prüfbleche gesprühte Lack-Komposition wird unter folgenden Bedingungen ein- bzw. überbrannt:
- 20

Einbrenn- bedingungen	30'	150°C	15'	200°C	15'	220°C
Weißgrad n. A. Berger	1)	85,9		84,8		83,2
(Reflektometerwert n. DIN 67530)	2)	83,5		81,6		79,6

22.10.80

- 34 -

-34-

Die 2. Versuchsreihe gibt die stärkere Abnahme der Weißgrade bei einem analogen, aber nicht mit Hydrazinaddukt modifizierten Lack wieder.

Le A 20 602

ORIGINAL INSPECTED